

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-210559

(P 2 0 0 0 - 2 1 0 5 5 9 A)

(43) 公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
B01J 20/22		B01J 20/22	A 3E072
F17C 11/00		F17C 11/00	A 4G066

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全11頁)

(21) 出願番号	特願平11-13696	(71) 出願人	000000284 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(22) 出願日	平成11年1月22日(1999.1.22)	(72) 発明者	関 建司 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
		(72) 発明者	嘉数 隆敬 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
		(74) 代理人	100065215 弁理士 三枝 英二 (外10名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス貯蔵性有機金属錯体、その製造方法およびガス貯蔵装置

(57) 【要約】

【課題】 安価であるとともに体積当たりのガス吸着能が高く、繰り返し特性の良好なガスの貯蔵技術を提供する。

【解決手段】 有機金属錯体を用いたメタンを除く常温常圧でガス状又は液状の有機化合物の吸着材。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】有機金属錯体を用いたメタンを除く常温常圧でガス状又は液状の有機化合物の吸着材。

【請求項2】有機金属錯体を用いた水素、酸素及び窒素からなる群から選ばれる少なくとも1種の吸着材。

【請求項3】有機金属錯体を用いたアセチレン吸着材。

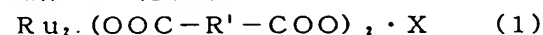
【請求項4】有機金属錯体を用いたアルシン及びホスフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種の吸着材。

【請求項5】有機金属錯体が、下記錯体I～錯体VIIからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～4のいずれかに記載の吸着材。

錯体I. ジカルボン酸と銅、クロム、モリブデン、ロジウム、パラジウム及び亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属からなるジカルボン酸金属錯体；

錯体II. 二価の金属イオン、前記金属イオンに配位可能な原子を有する二座配位可能な有機配位子、及び $\text{SiF}_6^{2-}$ 、 $\text{GeF}_6^{2-}$ 、 $\text{ZrF}_6^{2-}$ 、 $\text{TiF}_6^{2-}$ 、 $\text{SnF}_6^{2-}$ 、 $\text{NbOF}_6^{2-}$ 、 $\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種より構成される三次元構造を有する有機金属錯体；

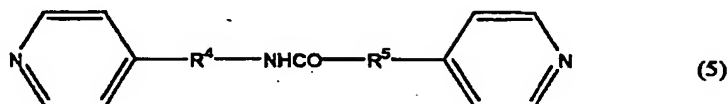
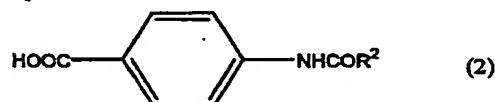
錯体III. 化学式(1)



〔式中、 $\text{R}^1$ はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基を示す。 $\text{X}$ はハロゲンイオン又は $\text{BF}_4^-$ を示す。〕で表されるジカルボン酸ハロゲン化金属錯体。

錯体IV. 化学式(2)

〔化1〕



〔式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は同一又は異なって、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基または単結合を示す。但し、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ が同時に単結合になることはない。〕で表される有機配位子からなる有機金属錯体

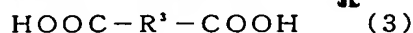
【請求項6】ガスの出入口を備えた耐圧容器の内部に形成された空間に、請求項1～5のいずれかに記載の吸着材を収納したガス貯蔵装置。

【請求項7】請求項6に記載のガス貯蔵装置に必要に応じて加圧条件下で炭素数が2以上のガス、蒸気又は液体化合物、水素、酸素、窒素、アルシン及びホスフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種を吸着させることを特徴とする貯蔵方法。

【請求項8】請求項5に記載の有機金属錯体からなるガス吸着材にアセチレンを吸着して貯蔵するガス貯蔵方法

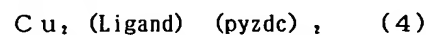
〔式中、 $\text{R}^1$ はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基を示す。〕で表されるカルボン酸から選択される少なくとも1種と銅、クロム、モリブデン、ロジウム、パラジウム及びタングステンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属と前記金属に2座配位可能な有機配位子からなるカルボン酸金属錯体；

錯体V. 化学式(3)



〔式中、 $\text{R}^3$ はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基を示す。〕で表されるジカルボン酸から選択される少なくとも1種と銅、クロム、モリブデン、ロジウム、パラジウム、亜鉛及びタングステンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属と前記金属に2座配位可能な有機配位子からなるジカルボン酸金属錯体。

錯体VI. 2価の金属イオン、前記金属イオンに配位可能な原子を有する2座配位可能な有機配位子(Ligand)及び2, 3-ピラジンジカルボン酸(pyzdc)からなる化学式(4)



で表される三次元構造を有する有機金属錯体；

錯体VII. 2価の金属イオン及び化学式(5)〔化2〕

およびガス貯蔵装置に関する。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機金属錯体を用いたガス吸着材及びそれを用いた吸着式ガス貯蔵方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ガスを高密度で貯蔵する方法として、一般に、ガスの臨界温度以下に冷却、圧縮して液化して貯蔵する方法、及び、常温、高圧下で圧縮ガスとして貯蔵する方法が知られている。

【0003】しかし、液化して貯蔵する方法は、大規模な冷却、圧縮の設備が必要なため、設備費が高価なものとなる。また、自動車のような移動の必要な分野では使用が困難である。一方、圧縮ガスとして貯蔵する方法

は、液化ガスに比べるとエネルギー密度が低く、200 kgf/cm<sup>2</sup>程度の圧力詰めの圧縮ガスであっても、そのエネルギーは同体積のガソリンの約1/3にしか相当しない。しかも、高圧ポンペを用いるので、大型で重量の大きな耐圧容器や調圧弁が必要となる。

【0004】上記のような大型設備を必要とせず、しかも比較的低压でガスを貯蔵する方法としてポンペ等の耐圧容器にガスを加圧下で吸着材に吸着させることにより貯蔵する方法が提案されている。この方法によれば、吸着材のポア内では気相バルクに比べて分子間距離が小さくなるために、比較的低压でも高圧圧縮ガスと同量のガスを貯蔵することが可能となる。その結果、耐圧容器や調圧弁を軽量化することができる。

【0005】例えば、メタンガスを貯蔵する場合、ポンペ等に充填する吸着材については、活性アルミナ、シリカ、ゼオライト及び活性炭については評価がなされ、活性炭が最も優れた吸蔵能力を有することが報告されている(A. Golovoy, Compress. Nat. Gas, 36 (1983))。

【0006】しかし、上記に示された吸着量であっても、そのエネルギー密度は、液化ガスやガソリンのエネルギー密度と比較すると大きく下回っている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、各種のガスの貯蔵方法として、安価であるとともに体積当たりのガス貯蔵量の高いガス貯蔵技術を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような課題を解決するために鋭意研究を遂行し、特定の有機金属錯体がガス吸着材として好適であることを見出し、本錯体を吸着材として用いることにより各種のガス貯蔵方法として、安価であるとともに体積あたりのガス貯蔵量の高いガス貯蔵技術を完成させた。

【0009】本発明は、下記の項1～項8に関する。

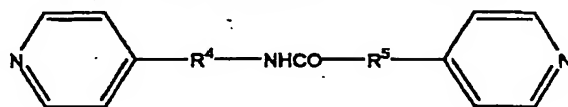
項1. 有機金属錯体を用いたメタンを除く常温常圧でガス状又は液状の有機化合物の吸着材。

項2. 有機金属錯体を用いた水素、酸素及び窒素からなる群から選ばれる少なくとも1種の吸着材。

項3. 有機金属錯体を用いたアセチレン吸着材。

項4. 有機金属錯体を用いたアルシン及びホスフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種の吸着材。

項5. 有機金属錯体が、下記錯体I～錯体VIIからなる群から選ばれる少なくとも1種である項1～4のいずれかに記載の吸着材。錯体I. ジカルボン酸と銅、クロム、モリブデン、ロジウム、パラジウム及び亜鉛から

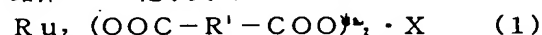


【0013】〔式中、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は同一又は異なって、

なる群から選ばれる少なくとも1種の金属からなるジカルボン酸金属錯体；

錯体II. 二価の金属イオン、前記金属イオンに配位可能な原子を有する二座配位可能な有機配位子、及びSiF<sub>4</sub><sup>2-</sup>、GeF<sub>4</sub><sup>2-</sup>、ZrF<sub>4</sub><sup>2-</sup>、TiF<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SnF<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NbOF<sub>4</sub><sup>2-</sup>、MoO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>2-</sup>からなる群から選ばれる少なくとも1種より構成される三次元構造を有する有機金属錯体；

錯体III. 化学式(1)

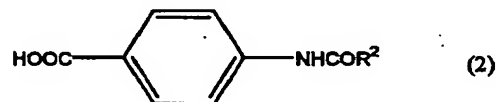


〔式中、R<sup>1</sup>はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基を示す。Xはハロゲンイオン又はBF<sub>4</sub><sup>-</sup>を示す。〕で表されるジカルボン酸ハロゲン化金属錯体。

錯体IV. 化学式(2)

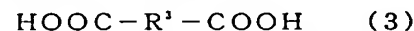
【0010】

〔化3〕



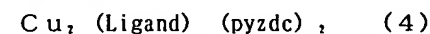
【0011】〔式中、R<sup>2</sup>はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基を示す。〕で表されるカルボン酸から選択される少なくとも1種と銅、クロム、モリブデン、ロジウム、パラジウム及びタングステンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属と前記金属に2座配位可能な有機配位子からなるカルボン酸金属錯体；

錯体V. 化学式(3)



〔式中、R<sup>3</sup>はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基を示す。〕で表されるジカルボン酸から選択される少なくとも1種と銅、クロム、モリブデン、ロジウム、パラジウム、亜鉛及びタングステンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属と前記金属に2座配位可能な有機配位子からなるジカルボン酸金属錯体。

錯体VI. 2価の金属イオン、前記金属イオンに配位可能な原子を有する2座配位可能な有機配位子(Ligand)及び2, 3-ピラジンジカルボン酸(pyzdc)からなる化学式(4)



で表される三次元構造を有する有機金属錯体；

錯体VII. 2価の金属イオン及び化学式(5)

【0012】

〔化4〕

(5)

アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、置換

基を有していてもよいアリーレン基または単結合を示す。但し、 $R'$  及び  $R''$  が同時に単結合になることはない。] で表される有機配位子からなる有機金属錯体

項6. ガスの出入口を備えた耐圧容器の内部に形成された空間に、項1～5のいずれかに記載の吸着材を収納したガス貯蔵装置。

項7. 項6に記載のガス貯蔵装置に必要な応じて加圧条件下で炭素数が2以上のガス、蒸気又は液体化合物、水素、酸素、窒素、アルシン及びボスフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種を吸着させることを特徴とする貯蔵方法。

項8. 項5に記載の有機金属錯体からなるガス吸着材にアセチレンを吸着して貯蔵するガス貯蔵方法およびガス貯蔵装置に関する。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本明細書において、アルキル基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチルなどの炭素数1～4のアルキル基が挙げられる。

【0015】ハロアルキル基としては、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、モノクロロメチル、トリクロロメチル、ヘプタフルオロプロピルなどの炭素数1～4のハロアルキル基が挙げられる。

【0016】アルキレン基としては、 $-(CH_2)_n-$  ( $n=1\sim6$ ) で表される基が挙げられる。

【0017】アルケニレン基としては、 $-(CH_2)_{n1}-CH=CH-(CH_2)_{n2}-$  ( $n1+n2=0, 1, 2$  又は  $3$ ;  $n1\geq 0$ ;  $n2\geq 0$ ) が例示される。

【0018】アルキニレン基としては、 $-(CH_2)_{n1}-CH\equiv CH-(CH_2)_{n2}-$  ( $n1+n2=0, 1, 2$  又は  $3$ ;  $n1\geq 0$ ;  $n2\geq 0$ ) が例示される。

【0019】アリーレン基としては、1, 2-フェニレン、1, 3-フェニレン、1, 4-フェニレン、ナフチレン、ビフェニレン ( $-C_6H_4-C_6H_4-$ )、トリフェニレン ( $-C_6H_4-C_6H_4-C_6H_4-$ )、 $-C_6H_4-CH=CH-C_6H_4-$ 、 $-C_6H_4-CO-NH-C_6H_4-$ 、 $-C_6H_4-O-C_6H_4-$  などが挙げられる。

【0020】アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられ、アリール基の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基 (メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等の炭素数1～4のアルコキシ基)、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I) などが挙げられる。

【0021】アラルキル基としては、ベンジル、フェネチルなどが挙げられる。

【0022】二座配位可能な前記有機配位子としては、ピラジン、4, 4'-ビピリジル、トランス-1, 2-ビス (4-ピリジル) エチレン、4, 4'-アゾピリジン、4, 4'-ビピリジエタン、4, 4'-ビスビピリジルフェニレン、N- (4-ピリジル) イソニコチンアミド等が使用できる。

#### <金属錯体の製造>

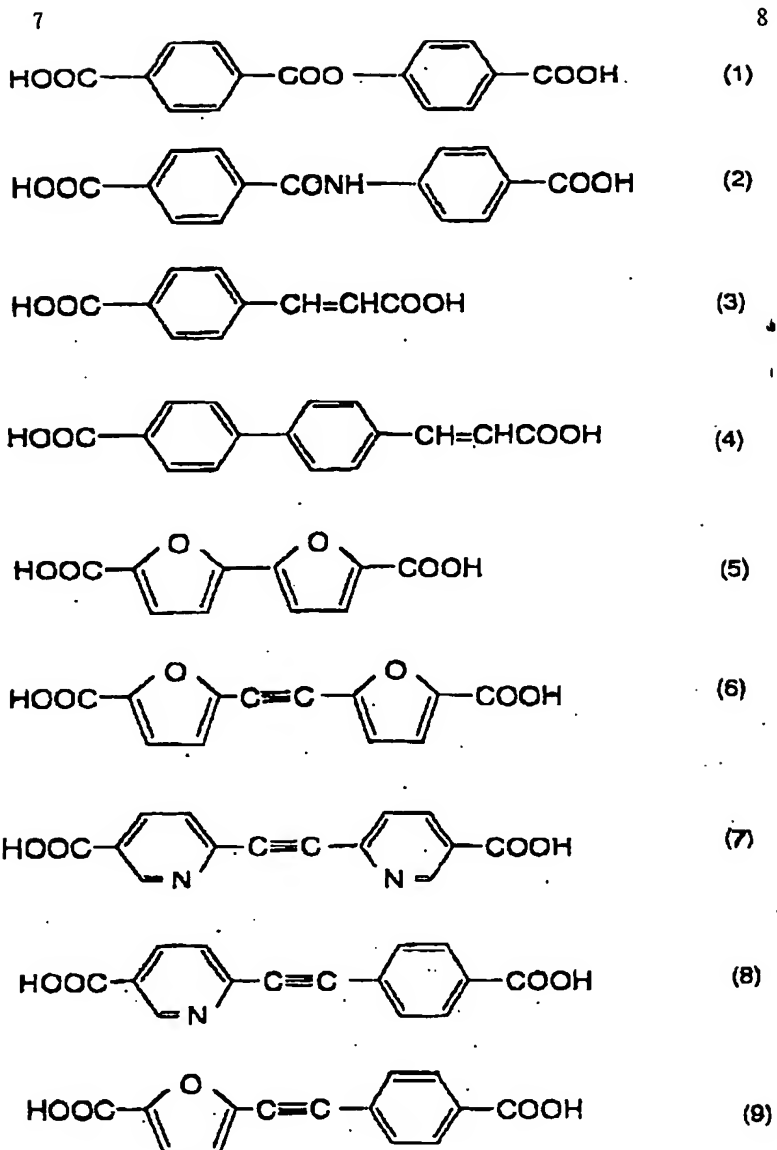
##### 有機金属錯体Iの製造法

有機溶媒に溶解されたジカルボン酸と、金属塩を含有する溶液を混合することにより、ジカルボン酸金属錯体Iを製造することができる。得られる混合液を、例えば、数時間～数日静置し、沈殿してきた固体を吸引濾過し、120℃で5時間乾燥することにより、ジカルボン酸金属錯体の結晶 (特に、一次元のチャンネル構造を有する結晶) を製造することができる。

【0023】原料として使用するジカルボン酸の種類を選択することにより、得られるジカルボン酸金属錯体の結晶の細孔径を制御すること、即ち、一次元チャンネル構造を有するジカルボン酸金属錯体の結晶のチャンネルの大きさを調節することができる。一般式 (1)～(9) のジカルボン酸、フマル酸、トランス-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、スチルベンジカルボン酸、トランジカルボン酸、トリフェニルジカルボン酸から選択される少なくとも1種を使用することにより、比表面積が大きく、吸着量が多いジカルボン酸金属錯体の結晶を製造することができる。

#### 【0024】

##### 【化5】



【0025】ジカルボン酸及び金属塩を溶解しやすく、ジカルボン酸金属錯体を溶解しにくい有機溶媒を使用することにより、ジカルボン酸と金属塩（金属イオン）とを効率よく反応させ、ジカルボン酸金属錯体の結晶を効率よく回収することができる。有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド（DMF）、ヘキサン、アセトン又はこれらの混合溶媒を使用することができる。ジカルボン酸金属錯体に配位しない有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、DMF、アルコール又はこれらの混合溶媒）を使用することにより、不純物（有機溶媒の金属錯体）の生成を防止することができる。

【0026】有機溶媒に0.005～0.1mol/l、好ましくは0.02～0.08mol/lの濃度で溶解させたジカルボン酸を使用することにより、金属塩

（金属イオン： $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mo}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Rh}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{W}^{2+}$ の塩）に効率よく反応させることができる。

【0027】銅塩、モリブデン塩、クロム塩、ロジウム塩、パラジウム塩及びタングステン塩から選択される一種以上の金属塩を使用することにより、対応するジカルボン酸金属錯体を製造することができる。金属塩としては、ギ酸塩、酢酸塩等の有機酸塩、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩等の無機酸塩を使用することができる。一般に銅塩は安価であり且つ取扱が容易であるため、金属塩として、ギ酸銅、酢酸銅、硫酸銅、硝酸銅及び炭酸銅から選択される少なくとも一種以上の銅塩を使用することにより、ジカルボン酸銅錯体を簡便に且つ安価に大量生産することができる。

【0028】ジカルボン酸に対して、0.5～2mol等量の金属塩を含有する溶液を使用することにより、ジカルボン酸と金属イオンとを効率よく反応させることができる。ジカルボン酸に対して0.5mol等量以上の

金属塩を使用することにより、ジカルボン酸金属錯体を高い収率で製造することができる。金属塩の使用量をジカルボン酸に対して2mol等量以下とすることにより、金属の配位数（例えば、銅は2個配位する）との関係から副反応を抑制することができる。

【0029】ジカルボン酸溶液に特定の添加剤を添加することにより、得られるジカルボン酸金属錯体の結晶構造の安定化を図ることができ、ガス吸蔵材として使用する場合のガス吸着能を実質的に制御することができる。添加剤としては、有機酸を使用することができる。有機酸としては、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸（好ましくはギ酸、酢酸）を使用することができる。

【0030】ジカルボン酸を有機溶媒に溶解し、有機酸を添加してpHを調整した溶液に、金属塩の溶液を滴下することにより、ジカルボン酸金属錯体（結晶）を効率よく製造することができる。ジカルボン酸に対して有機酸を0.1~20重量%、好ましくは0.5~10重量%添加することにより、得られるジカルボン酸金属錯体のガス吸蔵能を向上させることができる。有機酸の使用量が少なすぎると、得られるジカルボン酸金属錯体のガス吸蔵能が上らず、多すぎると、ジカルボン酸金属錯体が生成し難くなる。

【0031】添加剤としては、結晶構造のテンプレートとして作用する化合物、即ち、ジカルボン酸金属錯体結晶が生成し、析出する際に、ジカルボン酸と反応せず且つ結晶内に取り込まれることができる化合物を使用することができる。本発明のジカルボン酸金属錯体結晶の空隙（細孔）の大きさは約7~12Åであるため、分子の大きさが約12Å以下、特に8~12Å程度の化合物はジカルボン酸金属錯体結晶が析出する際に結晶内に取り込まれることができる。

【0032】テンプレートとして作用する化合物としては、例えば、6員環、特にベンゼン環を有する化合物、具体的にはトルエン、キシレン、メシチレン等のメチル基を有する芳香族化合物を使用することができる。結晶構造のテンプレートとして作用する化合物をジカルボン酸1gに対して1~100cc、好ましくは10~50cc使用することにより、得られるジカルボン酸金属錯体の結晶構造を安定化させることができる。

【0033】ジカルボン酸と金属塩（金属イオン）とを-20℃~80℃程度で反応させることにより、ジカルボン酸金属錯体（結晶）を製造することができる。

#### 有機金属錯体IIの製造法

アンモニウムヘキサフルオロシリケートと金属塩の反応により得られるヘキサフルオロシリケート金属塩の溶液と二座配位可能な有機配位子の溶液を混合することにより有機金属錯体IIを製造することができる。具体的には、得られた混合液を、例えば数時間~数日間静置し、沈殿した固体を吸引濾過し、100℃で5時間真空乾燥

することにより有機金属錯体IIを結晶として製造することができる。

【0034】金属塩としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属イオン、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム等のVIII族の金属イオン、銅、亜鉛、カドミウム、水銀、鉛、マンガン等の金属イオンの硫酸塩、硝酸塩、過塩素酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、ハロゲン化塩、炭酸塩、ギ酸塩、酢酸塩を使用することができる。これらの金属塩にアンモニウムヘキサフルオロシリケートを反応させることにより、ヘキサフルオロシリケート金属塩を得ることができる。

【0035】前記有機配位子としては、ピラジン、4,4'-ビピリジル、トランス-1,2-ビス(4-ビピリジル)エチレン、4,4'-アゾビピリジン、4,4'-ビピリジリエタン、4,4'-ビスビピリジルフエニレン、N-(4-ビピリジル)イソニコチンアミド等が使用できる。

【0036】濃度としては、ヘキサフルオロシリケートの2等量であり、0.01~0.5mol/Lである。

【0037】前記合成の反応温度は-20~100℃程度であり、常温で反応する。

【0038】本反応の溶媒としては、水、アセトン、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ベンゼン、トルエン、ヘキサン等の有機溶媒を単独又は混合して使用できる。

#### 有機金属錯体IIIの製造法

ジカルボン酸と $Ru_2(CH_3COO)_4 \cdot X$  ( $X=Cl, BF_4, Br$ ) から選択される1種以上である金属塩とハロゲン化物を含有する溶液を混合することにより、目的のガス吸着材であるカルボン酸錯体IIIを製造することができる。具体的には、得られた混合液を、例えば数時間~数日間静置し、遠心分離により沈殿物を集め、メタノールにより洗浄後100℃で5時間真空乾燥することにより三次元有機金属錯体IIIの結晶を製造することができる。

【0039】ジカルボン酸としては、好ましくはスクシン酸、アジピン酸等の飽和脂肪酸、フマル酸、アセチレンジカルボン酸等の不飽和脂肪酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、ピフェニルアミドジカルボン酸、スチルベンジカルボン酸、トランジカルボン酸、ピフェニルエチレンジカルボン酸等のアリアルジカルボン酸を使用することができる。ジカルボン酸の濃度は、0.003~0.1mol/L、好ましくは0.005~0.05mol/Lである。

【0040】金属塩としては、 $Ru_2(CH_3COO)_4 \cdot X$  ( $X=Cl, BF_4, Br$ ) から選択されるルテニウム金属塩を使用することができる。金属塩の濃度は、前記ジカルボン酸の1等量であり、0.003~0.1

mol/L、好ましくは0.005~0.05mol/Lである。

【0041】ハロゲン化金属としては、リチウムクロライド、リチウムブロマイド、ナトリウムクロライド等が使用できる。

【0042】濃度としては、前記ジカルボン酸と金属塩より生成する金属錯体に対して、0.5~0.6等量、好ましくは0.5等量である。

【0043】溶媒としては、ジカルボン酸、金属塩及び金属ハロゲン化物を溶解しやすく、目的物であるカルボン酸金属錯体を溶解しにくい有機溶媒を使用することができる。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ヘキサン、アセトン等の有機溶媒を単独又は混合して使用できる。

【0044】前記合成の反応温度は-20~100℃程度であり、常温で反応する。

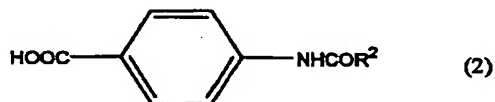
#### 有機金属錯体IVの製造法

安息香酸アミド化合物と金属塩より生成する金属錯体の有機溶液と二座配位可能な有機配位子を含有する溶液を混合することにより、目的のガス吸着材であるカルボン酸錯体を製造することができる。具体的には、得られた混合液を、例えば数時間~数日間攪拌し、遠心分離により沈殿物を集め、メタノールにより洗浄後100℃で5時間真空乾燥することにより有機金属錯体IVの結晶を製造することができる。

【0045】安息香酸アミド化合物としては、化学式(2)

【0046】

【化6】



【0047】〔式中、R¹はアルキル基、ハロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、アラールキル基を示す。〕好ましい安息香酸アミド化合物は、*o*-トピル安息香酸アミド、フェニル安息香酸アミドが挙げられる。

【0048】安息香酸アミド化合物の濃度は、0.003~0.1mol/L、好ましくは0.005~0.05mol/Lである。

【0049】前記有機配位子としては、ピラジン、4,4'-ビピリジル、トランス-1,2-ビス(4-ビピリジル)エチレン、4,4'-アゾビピリジン、4,4'-ビピリジリエタン、4,4'-ビスビピリジルフエニレン、N-(4-ビピリジル)イソニコチンアミド等が使用できる。

【0050】二座配位可能な前記有機配位子の濃度とし

ては、前記安息香酸アミド化合物と金属塩より生成する金属錯体に対して1~2等量、好ましくは1.3~1.7等量である。

【0051】溶媒としては、安息香酸アミド化合物と金属塩より生成する金属錯体及び二座配位可能な有機配位子を溶解しやすく、目的物であるカルボン酸金属錯体を溶解しにくい有機溶媒を使用することができる。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ヘキサン、アセトン等の有機溶媒を単独又は混合して使用できる。

【0052】前記合成の反応温度は-20~100℃程度であり、常温で反応する。

#### 有機金属錯体Vの製造法

ジカルボン酸と金属塩より生成する金属錯体の有機溶液と二座配位可能な有機配位子を含有する溶液を混合することにより、目的のガス吸着材であるカルボン酸錯体を製造することができる。または、二座配位可能な有機配位子と金属塩より生成する金属錯体の有機溶液と化学式(3)のジカルボン酸を含有する溶液を混合することにより、目的のガス吸着材であるカルボン酸錯体を製造することができる。具体的には、得られた混合液を、例えば数時間~数日間攪拌し、遠心分離により沈殿物を集め、メタノールにより洗浄後100℃で5時間真空乾燥することにより有機金属錯体Vの結晶を製造することができる。

【0053】ジカルボン酸としては、スクシン酸、アジピン酸等の飽和脂肪酸、フマル酸、アセチレンジカルボン酸等の不飽和脂肪酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、ピフェニルアミドジカルボン酸、スチルベンジカルボン酸、トランジカルボン酸、ピフェニルエチレンジカルボン酸等のアリールジカルボン酸を使用することができる。ジカルボン酸の濃度は、0.003~0.1mol/L、好ましくは0.005~0.05mol/Lである。

【0054】金属塩としては、ロジウム塩、銅塩、モリブデン塩、クロム塩、パラジウム塩、亜鉛塩及びタンゲステン塩から選択される金属塩を使用することができる。またこれらの金属塩としては、ギ酸塩、酢酸塩等の有機酸塩、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩等の無機酸塩を使用することができる。金属塩の濃度は、前記ジカルボン酸の1/2等量であり、0.001~0.05mol/L、好ましくは0.003~0.03mol/Lである。

【0055】二座配位可能な前記有機配位子の濃度としては、前記ジカルボン酸と金属塩より生成する金属錯体に対して、0.5~0.6等量、好ましくは0.5等量である。

【0056】溶媒としては、ジカルボン酸と金属塩より生成する金属錯体および二座配位可能な前記有機配位子

を溶解しやすく、目的物であるジカルボン酸金属錯体を溶解しにくい有機溶媒を使用することができる。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ヘキサン、アセトン等の有機溶媒を単独又は混合して使用できる。

【0057】前記合成の反応温度は $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ 程度であり、常温で反応する。

#### 有機金属錯体VIの製造法

本発明の金属錯体を構成する二座配位可能な前記有機配位子は、ピラジン、4, 4'-ビピリジル、トランス-1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、1, 4-ジシアノベンゼン、4, 4'-ジシアノビフェニル、1, 2-ジシアノエチレン、1, 4-ビス(4-ピリジル)ベンゼン、4, 4'-アゾピリジン、4, 4'-ビピリジリエタン、4, 4'-ビスビピリジリエフェニレン、N-(4-ピリジル)イソニコチンアミド等が使用できる。

【0058】かかる配位子は、分子の両末端に金属イオンに配位可能な原子、好ましくは窒素原子を有し、かつ分子に剛直性があるため、その両末端、好ましくは分子内の点対称の位置に存在する窒素原子が、それぞれ別の金属イオンに配位し、その(金属イオン-配位子)の繰り返し構造が錯体の結晶格子中で形成され、このような格子が場合によっては積層された構造を形成することにより、ガス貯蔵可能な層状構造が形成されるものと考えられる。配位子中の金属に配位した原子、ここでは窒素原子間の距離はこの配位子により決定されるため、当該配位子の選択により、吸着される分子の大きさが変更でき、従って、貯蔵しうるガス成分の選択も可能になる。また、原料化合物である金属塩の陰イオンによっても変動しうる。

【0059】前記錯体に適する金属イオンとしては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウ

ム、バリウム等のアルカリ土類金属イオン、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム等のVIII族の金属イオン、銅、亜鉛、カドミウム、水銀、鉛、マンガン等の金属イオンが使用でき、これらの金属イオンの硫酸塩、硝酸塩、過塩素酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、ハロゲン化塩、炭酸塩、ギ酸塩、酢酸塩を前記金属イオンの原料として使用することができる。金属イオンとしては、銅イオンが好ましく、金属塩としては硫酸銅、硝酸銅、炭酸銅等の無機塩、ギ酸銅、酢酸銅等の有機塩を好ましく使用できる。

【0060】金属錯体は、金属塩の溶液、有機配位子の溶液、及び2, 3-ピラジンジカルボン酸の溶液を混合して反応させ、錯体化することにより得られるものであり、各原料の比率が所定の比となるように混合し、均一に攪拌した後、所定の条件で反応させ、錯体の結晶を生成させる。反応条件は、金属イオンと配位子の組み合わせによって異なるが、例えば得られた混合液を、例えば数時間～数日間攪拌し、遠心分離により沈殿物を集め、メタノールにより洗浄後 $100^{\circ}\text{C}$ で5時間真空乾燥することにより有機金属錯体VIの結晶を製造することができる。反応温度は $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは $10\sim 60^{\circ}\text{C}$ 程度で反応する。

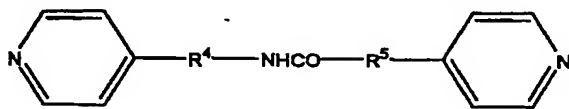
【0061】本反応の溶媒としては、水、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類等の有機溶媒を単独又は混合して使用できる。

#### 有機金属錯体VIIの製造法

化学式(5)

【0062】

【化7】



(5)

【0063】〔式中、 $R^4$ 及び $R^5$ は前記に定義されたとおりである。〕で表される二座配位可能なアミド結合を分子内に有する有機配位子の溶液と金属塩の溶液を混合することにより、有機金属錯体VIIを製造することができる。具体的には、得られた混合液を、例えば数時間～数日間静置し、沈殿した固体を吸引濾過し、 $100^{\circ}\text{C}$ で5時間真空乾燥することにより有機金属錯体VIIを結晶として製造することができる。

【0064】金属塩としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属イオン、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム等のVIII族の金属イオン、銅、亜鉛、カドミウム、水銀、鉛、マンガン等の金属イオンの硫酸塩、硝酸塩、過

塩素酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、ハロゲン化塩、炭酸塩、ギ酸塩、酢酸塩を使用することができる。この金属塩と二座配位可能な有機配位子を反応させることにより、有機金属錯体VIIを得ることができる。

【0065】有機配位子の濃度としては、金属塩の2モル当量であり、 $0.01\sim 0.5\text{mol/L}$ である。

【0066】前記合成の反応温度は $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ 程度であり、常温で反応する。

【0067】本反応の溶媒としては、水、アセトン、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ベンゼン、トルエン、



ヘキサン等の有機溶媒を単独又は混合して使用できる。

#### ガス吸着材

有機金属錯体はガスを吸着することができるので、ガス吸蔵材として使用することができる。有機金属錯体の結晶における細孔径は、構造上一定しているため、特定のガス以外のガス成分を吸着したまま脱着しにくくなり、繰り返し性能が劣化するといった問題も発生しにくい。

【0068】有機金属錯体の結晶を成型（特に、圧縮成型）することにより、比較的嵩密度の高いガス吸蔵材とすることができる。ガス吸蔵材の嵩密度を高くすることにより、体積当たりのガスの吸着量を大きく増大することができ、ガス貯蔵性能の点からも好ましい。有機金属錯体の結晶を成型することにより、その成型密度を高くするとともに、その吸着能を高くすることができ、単位体積当たりのガス吸蔵能を、例えば、活性炭より格段に高いものとすることができる。

【0069】貯蔵可能なガス成分としては、メタンを除く常温常圧でガス状又は液状の有機化合物、例えばアセチレン、エチレン、エタン、プロピレン、プロピン、プロパン、1-ブテン、2-ブテン、1-ブチン、2-ブチン、ペンテン、ペンタン、シクロペンタン、シクロペンテン、メタノール、エタノール、ブタノール、ジメチルエーテル；水素、酸素、窒素、アルシン、ホスフィンなどが挙げられ、好ましくは炭素数2~4のガス（アセチレン、エチレン、エタン、プロピレン、プロピン、プロパン、1-ブテン、2-ブテン、1-ブチン、2-ブチン）が挙げられ、特にアセチレンが挙げられる。

#### ガス貯蔵方法

本発明のガス吸蔵材を、加圧条件下で、貯蔵の対象となるガスを接触させることにより、吸着し、貯蔵することができる。この貯蔵は、常温以上（例えば、5℃以上）でも可能である。ガスを吸着したガス吸蔵材のガス圧（貯蔵容器内の圧力）を減圧することにより又は吸蔵材を加熱することにより、吸着したガスを脱着（放出）させることができる。

#### ガス貯蔵装置

本発明のガス貯蔵装置においては、圧力容器内に本発明のガス吸蔵材を備えるので、吸蔵材が収納されている圧力容器内に、その出入口からガスを圧入することにより、ガス吸着材に吸着させた状態で貯蔵することができる。本発明のガス貯蔵装置においては、例えば、出口側に備えられる弁を開放し、圧力容器内の内圧を低下させることにより、ガスをガス吸蔵材から脱着させ、貯蔵装置から放出させることができる。

【0070】

【発明の効果】本発明のガス吸着材は、各種のガス貯蔵法として、安価であるため、経済的なメリットが大きく、かつ体積あたりのガス貯蔵性能が向上する。

【0071】

【実施例】（1）有機金属錯体の合成

#### 製造例 1

メタノール100cc、ギ酸14ccの混合溶媒に、1, 4-トランス-シクロヘキサジカルボン酸2.53gを溶解する。得られた1, 4-トランス-シクロヘキサジカルボン酸溶液に、攪拌下、ギ酸銅3.3gをメタノール100ccに溶解した溶液を滴下し、得られた溶液を室温にて数日静置した。得られた青緑色沈殿を濾過して集め、減圧乾燥したところ、目的物である錯体が2.68g得られた。

10 【0072】得られた錯体の比表面積をBET法により調べたところ、480m<sup>2</sup>/gであり、細孔径は約4.7Åであった。

#### 製造例 2

メタノール100cc、ギ酸12ccの混合溶媒に、フマル酸1.20gを溶解する。得られたフマル酸溶液に、攪拌下、ギ酸銅3.38gをメタノール100ccに溶解した溶液を滴下し、得られた溶液を室温にて数日静置した。得られた青色沈殿を濾過して集め、減圧乾燥したところ、目的物である錯体が1.37g得られた。

20 【0073】得られた錯体の比表面積をBET法により調べたところ、450m<sup>2</sup>/gであり、細孔径は約5.4Åであった。

#### 製造例 3

DMF90cc、ギ酸0.5ccの混合溶媒に、ピフェニルジカルボン酸0.25gを溶解する。得られたピフェニルジカルボン酸溶液に、攪拌下、ギ酸銅0.5gをメタノール25ccに溶解した溶液を滴下し、得られた溶液を室温にて数日静置した。得られた青緑色沈殿を濾過して集め、減圧乾燥したところ、目的物である錯体が0.17g得られた。

30 【0074】得られた錯体の比表面積をBET法により調べたところ、1200m<sup>2</sup>/gであり、細孔径は約7.8Åであった。

#### 製造例 4

過塩素酸銅6水和物 (Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 378mg, 1.02mmol) とアンモニウムヘキサフルオロシリケート ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, 200mg, 1.12mmol) を水20mlに溶かした。これに4, 4'-ビピリジル (349mg, 2.24mmol) の水溶液 (20ml) をゆっくりと加えた。得られた青色沈殿を濾過して集め、減圧乾燥したところ、目的物である錯体が0.53g得られた。得られた錯体の比表面積をBET法により調べたところ、1193m<sup>2</sup>/gであり、細孔径は約7.8Åであった。

#### 製造例 5

<Cu(OOCC=CCOO)<sub>2</sub> · ピリジンの合成> Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (199mg)、フマル酸116mg、ピリジン80mg及びギ酸1ccを100mlナスフラスコに入れ、約20mlのメタノールに溶解し、室温で攪拌し、4日間静置した。その後、沈殿物を吸引濾過し、メタノールで3回洗浄し、真空下100

50

℃で約2時間加熱乾燥し、目的物を118mg得た。

#### 製造例6

<Ru<sub>2</sub>(OOCC=CCOO)<sub>2</sub>・Clの合成> Ru<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>・Cl (477mg)、フマル酸232mg、リチウムクロライド42mgを200mlナスフラスコに入れ、約100mlのメタノールに溶解し、室温で攪拌し、4日間静置した。その後、沈殿物を吸引濾過し、メタノールで3回洗浄し、真空下100℃で約2時間加熱乾燥し、目的物を532mg得た。

#### 製造例7

<Rh<sub>2</sub>(p-OOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCO<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>・ピラジンの合成> Rh<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (100mg) と p-O<sup>t</sup>BuCONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH (400mg) を100mlナスフラスコに入れ、約10mlのジグライムに溶解し、200℃で2時間攪拌した後溶媒を留去し、再び約5mlのジグライムを加え、200℃で30分間攪拌した後溶媒を留去した。得られた緑色の粗結晶にメタノールを加え、遠心分離器により結晶を集めた。さらにメタノールで3回洗浄し、真空下100℃で約2時間加熱乾燥し、Rh<sub>2</sub>(p-OOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCO<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> を168mg得た。

【0075】 Rh<sub>2</sub>(p-OOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCO<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> (100mg) を50mlナスフラスコに入れ、約20mlのメタノールに溶解した。この溶液にピラジン11mgを加え、1日攪拌した。その後、遠心分離器により沈殿を集め、メタノールで3回洗浄し、真空下100℃で約2時間加熱乾燥し、目的物であるガス吸着材を黄土色粉末結晶として93mgを得た。

#### 製造例8

N-(4-ピコリル)-イソニコチンアミド (pci a, R=CH<sub>3</sub>) (42mg, 2mmol) のエタノール溶液40mlをCd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O (308mg, 1mmol) のメタノール溶液40mlに滴下し、50℃に加熱しながら1時間攪拌した。得られた白色沈殿を濾過して集め、減圧乾燥したところ、目的物である錯体が0.58g得られた。

【0076】 得られた錯体の比表面積をBET法により調べたところ160m<sup>2</sup>/gであり、細孔径は約4Åであった。

【0077】 この錯体を元素分析することにより、組成式が[Cd(pcia)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>で表されるものであることが判明した。

#### (2) ガス貯蔵能力の測定

実施例1～8で得られた錯体についてアセチレンの吸着能力を測定した。

【0078】 実験条件は、

使用ガス：アセチレン（純度99.99%）

温度：25℃

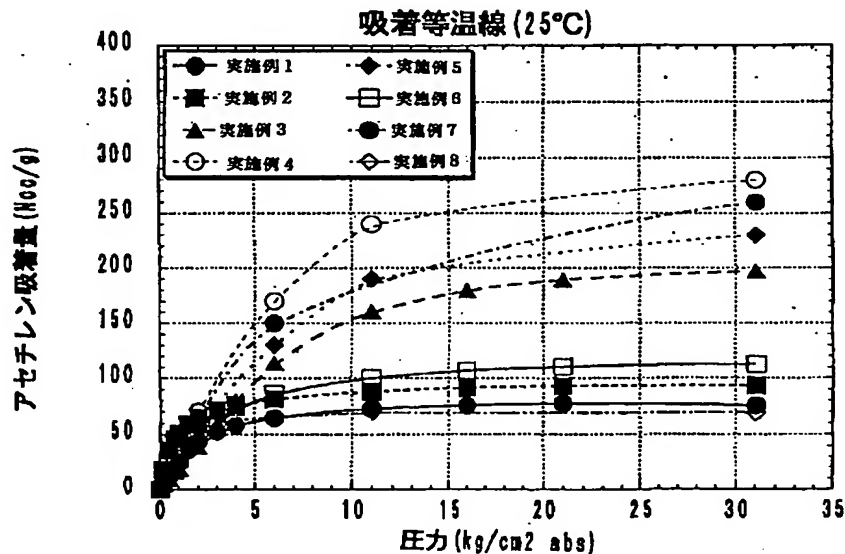
時間：平行に達するまで（数秒）

にて行った。結果を図1に示す。図1に示されるように、本発明の錯体はアセチレン吸着能を有することが明らかになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1の錯体のガス吸着能（吸着等温線）を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 3E072 EA10 GA30  
4G066 AA32B AB07B AB24B BA23  
BA26 CA21 CA27 CA37 CA38  
CA51 FA05